

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-235313

(43)Date of publication of application : 15.10.1987

(51)Int.Cl.

C08G 18/42
C09D 3/72

(21)Application number : 61-076707

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 04.04.1986

(72)Inventor : KASE MITSUO
OGOSHI NOBORU
TSUYUSAKI KAZUE

(54) PRODUCTION OF POLYISOCYANATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled polymer having low toxicity and improved flexibility useful as a curing agent for two-pack urethane coating compound free from yellowing, by reacting a specific polyester polyol with an excess amount of a saturated hydrocarbon diisocyanate and distilling the reaction product in thin film state.

CONSTITUTION: Firstly, (A) a polyester polyol which consists of an alkylenediol and/or an alkylenedicarboxylic acid as an essential component and has 400W1,500 number-average molecular weight and 2W3 average hydroxyl number is reacted with (B) an excess amount of a saturated hydrocarbon diisocyanate compound (preferably 1,4-tetramethylene diisocyanate, etc.) preferably at 60W120° C. Then the reaction product obtained by the urethanization reaction is distilled in a thin film state by a thin film distillation device such as rotary blade type distillation device, etc., and the unreacted component B is distilled away to give the aimed polymer. The distillation in a thin film state is preferably carried out at 0.1W1Torr degree of vacuum at 100W200° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-235313

⑮ Int.Cl.⁴C 08 G 18/42
C 09 D 3/72

識別記号

NDW
PHQ

庁内整理番号

7438-4J
6516-4J

⑬ 公開 昭和62年(1987)10月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 ポリイソシアネートの製造方法

⑰ 特 願 昭61-76707

⑱ 出 願 昭61(1986)4月4日

⑲ 発 明 者 加 瀬 光 雄 千葉市幸町1-5-2-706
⑲ 発 明 者 小 越 昇 千葉県君津郡湯袖ヶ浦町長浦駅前4-16-15
⑲ 発 明 者 露 崎 主 計 千葉市高津戸町1-166
⑲ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
株式会社
⑲ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

明 細 書

1 発明の名称

ポリイソシアネートの製造方法

2 特許請求の範囲

1. アルケンジオールおよび(又は)アルケンジカルボン酸を必須の成分として得られる数平均分子量400~1,500、1分子中の平均水酸基数2~3のポリエステルポリオールを過剰の飽和炭化水素ジイソシアネート化合物と反応せしめ、ウレタン化反応によつて生成するポリイソシアネートを揮膜蒸留して未反応の飽和炭化水素ジイソシアネート化合物を蒸留除去することを特徴とするポリイソシアネートの製造方法。

2. アルケンジオールとして炭素数の異なる複数のアルケンジオールを使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. アルケンジオールの少なくとも1種がアルキル鎖によつて分岐されたアルケンジオールであることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

4. ポリエステルポリオールと過剰の飽和炭化水素ジイソシアネート化合物の反応において、飽和炭化水素ジイソシアネート化合物の過剰率が NCO/OH の当量比で4~25であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は毒性が少なく、耐候性がよく、特に可とう性のすぐれたポリイソシアネートの製造方法に関するものであつて、無黄変2液型ウレタン塗料の硬化剤として極めて有用なものであり、特に可とう性を要する塗料分野、例えば建築外装用塗料、プラスチック用塗料などの伸び、耐折り曲げ性、弾性等を必要とする無黄変2液型ウレタン塗料の硬化剤として極めて有用なものである。

従来、耐候性のすぐれた無黄変2液型のウレタン塗料は、ヘキサメチレンジイソシアネートと水などとの反応によつて得られるビュレット型のポリイソシアネートあるいはトリメチロールプロパンとの反応によつて得られるアダクト型のポリイソシアネートが、広く、ウレタン塗料の硬化剤

としてアクリルポリオールと組合せて用いられてきている。

しかし、ウレタン塗料の主剤として用いられるアクリルポリオールは、構造的に硬さの点ではすぐれているものの、可とう性に乏しいため、従来のポリイソシアネート硬化剤では、低温における伸びなど可とう性の良好なウレタン硬化塗膜を得ることが不可能であり、特に可とう性のすぐれた無黄変2液型のウレタン塗料用硬化剤が求められるに至っている。

そこで、本発明者等は、従来の問題点を解決すべく、特に可とう性にすぐれたポリイソシアネートについて鋭意研究の結果、本発明を完成するに至つた。

即ち、本発明は、この問題点を解決する方法として、アルキレンジオールおよび(又は)アルキレンジカルボン酸を必須の成分として得られる数平均分子量400~1,500、1分子中の平均水酸基数2~3のポリエステルポリオールを過剰の飽和炭化水素ジイソシアネート化合物と反応せし

ドデカン2酸などがあげられる。

以上のアルキレンジオール及びアルキレンジカルボン酸が前記ポリエステルポリオールの必須の成分であるが、前記ポリエステルポリオールの調製に当つては、所望の平均水酸基数に応じてグリセリン、トリメタロールエタン、トリメタロールプロパンなどの3官能のポリオールを併用し得るものである。

ポリエステルポリオールの調製に当つて、アルキレンジオールは、炭素数の異なる複数のアルキレンジオールを用いることが好ましく、更に好ましくは複数のアルキレンジオールの少なくとも1種はアルキル鎖によつて分岐されたアルキレンジオールであるのがよい。かかるアルキレンジオールを用いて得られるポリエステルから誘導される本発明のポリイソシアネートは、結晶化せず、種種の溶剤に対して良好な溶解性を示し、主剤として用いるアクリルポリオール等との相溶性も良好であり、実用上極めて好ましいものである。

1,4-ヒドロキシメチルシクロヘキサン、ヒ

メ、ウレタン化反応によつて生成するポリイソシアネートを薄膜蒸留して未反応の飽和炭化水素ジイソシアネート化合物を蒸留除去することを特徴とするポリイソシアネートの製造方法を提供する。

本発明の構成要素である数平均分子量400~1,500、1分子中の平均水酸基数2~3のポリエステルポリオールを調製するためのアルキレンジオールは、炭素数2~30を有する直鎖状、ないし、アルキル鎖によつて分岐されたアルキレンジオールであればよく、その代表的な例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタジオール、2,2,4-トリメチル1,3-ペンタンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、12-ヒドロキシステアリアルアルコールなどがあげられる。

また、アルキレンジカルボン酸の代表的な例としては、アジピン酸、アセライン酸、セバチン酸、

ス(-4-ヒドロキシヘキシル)メタン、2,2-ビス(-4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンなどのシクロアルキレンジオールおよびテトラヒドロ無水フタル酸等のシクロアルキレンジカルボン酸、イソフタル酸等の芳香族2塩基酸を、前記ポリエステルの調製に当つて、その原料に用いてもよいが、本発明のポリイソシアネートの可とう性を損じないため、その使用量は、ポリエステルの製造に用いる原料の20重量パーセント以内に留めることが好ましい。

前記ポリエステルの調製するに当つては、また、特に望むなら、12-ヒドロキシステアリン酸などのオキシ酸、更に、ε-カプロラクトンなどのラクトンをポリエステルの原料として併用してもよいが、本発明のポリイソシアネートの良好な溶解性を保持せしめるため、その使用量は、ポリエステルの製造に用いる原料の30重量%以下に保つことが必要である。

前記ポリエステルは上記のアルキレンジオール、アルキレンジカルボン酸などの原料成分から常法

により、通常100～250℃の温度でエステル化反応によつて合成されるものであり、その数平均分子量は400～1,500の範囲、更に好ましくは500～1,000の範囲が適当である。即ち、本発明のポリイソシアネートが充分な可とう性を有するためには、400以上の分子量が必要であり、また1,500の分子量を越えると、ウレタン化反応によつて生成するポリイソシアネートを薄膜蒸留して未反応の飽和炭化水素ジイソシアネート化合物を蒸留除去することが困難になるため好ましくない。

ポリエステル1分子中の平均水酸基数は、2～3の範囲が好ましく、特に好ましくは2～2.5の範囲であることが必要である。即ち、平均水酸基数が2以下では主剤ポリオールと組合せた場合に架橋造膜を与えることができず、平均水酸基数が3を越えると架橋密度が高くなり過ぎるため硬化造膜の伸びなどの可とう性を損じる傾向がある。

一方、本発明において用いられる飽和炭化水素ジイソシアネート化合物としては、1,4-テト

テは、前記のポリエステルを過剰の飽和炭化水素ジイソシアネート化合物中でウレタン化反応させることが必要であり、その過剰率はポリエステルの水酸基に対して飽和炭化水素ジイソシアネート化合物のイソシアネート基の比率が当量比で(NCO/OH)4～2.5であることが好ましく、更に好ましくは5～2.0の範囲であることが必要である。

NCO/OH の当量比が4以下の配合比でウレタン化反応を実施すると、ポリエステルがジイソシアネート化合物によつて鎖伸長され、生成するポリイソシアネートの分子量が高くなり、後の蒸留、精製工程が困難になるのみならず、ポリイソシアネートのイソシアネート含有率が低下すると共にアクリルポリオールとの相溶性も低下するため、好ましくない。また、過剰率が2.5を越えると、蒸留、精製によつて得られるポリイソシアネートの収率が従って低下するため好ましくない。

前記ポリエステルと飽和炭化水素の反応は通常、無触媒下、50℃～150℃の温度範囲で実施す

ラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-もしくは2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアネートメチルカプロエートなどのようなアルキレンジイソシアネートが最も好ましい。1,3-もしくは1,4-ジイソシアネートシクロヘキサン、1,3-もしくは1,4-ビス(イソシアネートメチル)-シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネートおよび3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(イソホロンジイソシアネート)などのようなシクロアルキレンジイソシアネートも、飽和炭化水素ジイソシアネート化合物として用い得るが、シクロアルキレンジイソシアネート化合物は、一般に硬い構造を有するので、高可とう性のポリイソシアネートを得るためには、前記アルキレンジイソシアネートと併用して用いることが好ましい。

本発明のポリイソシアネートを製造するに際し

ることが好ましく、60～120℃の範囲で実施するのが特に好ましい。50℃以下の温度でウレタン化反応を実施すると、反応に長時間を要するため好ましくなく、150℃以上の温度では反応が激しく進み過ぎ、鎖伸長などの副反応を伴うため好ましくない。ウレタン化反応は通常2～15時間の範囲で終了する。

ポリエステルと過剰の飽和炭化水素ジイソシアネート化合物とのウレタン化反応を終了した反応混合物は、次いで、回転翼(流下膜)式あるいは回転円板(迷心)式などの薄膜蒸留にかけられ、ここで未反応の飽和炭化水素ジイソシアネート化合物を蒸留除去することにより、未反応のジイソシアネートの含有率が極めて低い、低毒性で純度の高いポリイソシアネートを容易に得ることができ。

通常、薄膜蒸留における真空度は、0.1～2 Torrの範囲が好ましく、更には0.1～1 Torrの範囲が好ましい。

薄膜蒸留温度は、100～200℃の範囲が適

当であり、200℃を越えるとポリイソシアネートが分解する危険があるため好ましくない。

薄膜蒸留は連続的に行なわれ、その滞留時間は1時間以内、更に好ましくは30分以内であることがよい。滞留時間が長くなると、ポリイソシアネートが着色する傾向があり、更に分解などの副反応を生じるため、滞留時間は未反応のジイソシアネート化合物を除去できる範囲で、できる限り短時間であることが、純度の高いポリイソシアネートを製造する上から必要である。

蒸留精製して得られるポリイソシアネートは、通常、室温で液状から半固状を呈し、必要に応じた形で、つまり純粋な形態でそのまま、あるいは、トルエン、キシレン、スワゾール310（丸善石油製）などの炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルイソブチルケトン、セロソルブアセテートの如きイソシアネート基に対して不活性な各種の有機溶剤で適宜希釈された形で、実用に供することができる。

以上の如く、本発明の方法によれば、揮発性の

ジイソシアネートの含有率が極めて低く、毒性が少なく、無黄変で、特に可とう性のすぐれた、純度の高い、ポリイソシアネートを容易に製造することができる。

本発明のポリイソシアネートは、従来から知られている主剤、アクリルポリオール、アルキドポリオール等と組合せて用いることができる。また、特に望むなら、本発明のポリイソシアネートの2種を組合せて、あるいは、本発明のポリイソシアネートを従来のビュレット型あるいはアダクト型のポリイソシアネートと組合せて、用いることもできる。

以下、本発明を実施例に従って説明する。

実施例1

攪拌器、温度計、窒素ガス導入管および空冷管を付した5ℓのガラス製四つ口フラスコに、1,4-ブタンジオール658g、1,6-ヘキサジオール863g、ネオペンチルグリコール791gおよびアジピン酸2275gを常法により220℃の温度で9時間反応せしめ、酸価4.7、水酸基

価187.5の、常温で流動性を有する、1分子中の平均水酸基数が2のポリエステルポリオール(Ⅰ)を3880g得た。水酸基から計算によつて求められるポリエステルポリオール(Ⅰ)の数平均分子量は598である。

次に、攪拌器、温度計、窒素ガス導入管および磨気口を付した四つ口フラスコ中で、ポリエステルポリオール(Ⅰ)1000gおよびヘキサメチレンジイソシアネート3000gを、窒素ガス雰囲気下に、100℃の温度で7時間加熱し、ウレタン化反応を完結せしめた(NCO/OHの当量比:1.07)。

反応混合物は室温に冷却した後、その986gを薄膜蒸留器で0.3~0.6 Torrの減圧下に、160℃の温度で蒸留し、蒸留残分として水飴状を呈するポリイソシアネート385.3g（収率39.2%）と留出分として未反応のヘキサメチレンジイソシアネート596.6g（回収率60.8%）を得た。

蒸留残渣として得られたポリイソシアネートを

更にキシロールで75%濃度に希釈することにより、色数1以下、粘度I~J、不揮発分74.7%、有効イソシアネート含有率5.8%のポリイソシアネートのキシロール溶液〔ポリイソシアネート(Ⅰ)〕を得た。なお、ポリイソシアネート(Ⅰ)に残存している未反応の遊離ヘキサメチレンジイソシアネートの含有率は0.3%であつた。

ポリイソシアネート(Ⅰ)を、主剤のアクリルポリオール〔大日本インキ化学製、アクリディックA-801P；不揮発分50±1%、粘度R~U、酸価1~4、水酸基価50±3〕と当量配合(NCO/OH=1.0)し、顔料としてチタン白を用いて白エナメル(PFC40%)を調製し、80℃で30分間強制乾燥した。得られた硬化塗膜は、極めて柔軟性に富み、1週間後に塗膜を剝離して得られた硬化フィルムの伸び率を測定したところ、110%の値を示した（引張強度240kg/cm²、弾性率12×10³kg/cm²）。

実施例2

実施例1と同様の処法で、1,6-ヘキサジ

オール/1, 12-ドデカンジオール/1, 3-ブタンジオール/アジピン酸=12.0/40.9/9.1/38.0の配合割合で得られた酸価4.2、水酸基価182、数平均分子量(計算値)616を有する1分子中の平均水酸基数が2のポリエステルポリオール1000gを、ヘキサメチレンジイソシアネート3000g($NCO/OH=1.0$)とウレタン化反応せしめ、得られた反応混合物の1002gについて薄膜蒸留を行い、蒸留残渣としてポリイソシアネート384.5g(転化率38.6%)を得た。

蒸留残渣として得られたポリイソシアネートをキシレンとセロソルブアセテートの混合溶剤で希釈することにより、色数1以下、粘度G~H、不揮発分74.8%、有効イソシアネート含有率5.7%、未反応遊離ヘキサメチレンジイソシアネート含有率0.2%のポリイソシアネート溶液[ポリイソシアネート(2)]を516g得た。

ポリイソシアネート(2)をアクリルポリオール(アクリディックA-801P)と当量配合して

蒸留残渣として得られたポリイソシアネートをキシレンとセロソルブアセテートの混合溶剤で希釈することにより、色数1以下、粘度J~K、不揮発分74.7%、有効イソシアネート含有率5.9%、未反応遊離ヘキサメチレンジイソシアネート含有率0.3%のポリイソシアネート溶液[ポリイソシアネート(3)]を530.9g得た。

ポリイソシアネート(3)をアクリルポリオール(アクリディックA-801P)と当量配合して調製した白エナメル(PWC40%)から80℃、30分間の強制乾燥で得られた硬化塗膜は、極めて柔軟性に富み、1週間後に塗膜を剝離して得た硬化フィルムの-10℃における伸び率は110%であつた(引張り強度240kg/cm²、弾性率 1.1×10^8 kg/cm²)。

実施例4

実施例1と同様の処法で、1, 6-ヘキサジオール/12-ヒドロキシステアリン酸/ネオペンテルグリコール/トリメチロールプロパン/アジピン酸=11.5/55.9/10.2/6.6/15.8

調製した白エナメル(PWC40%)から80℃、30分間の強制乾燥で得られた硬化塗膜は、極めて柔軟性に富み、1週間後に塗膜を剝離して得た硬化フィルムの-10℃における伸び率は120%であつた(引張り強度255kg/cm²、弾性率 1.1×10^8 kg/cm²)。

実施例5

実施例1と同様の処法で、1, 6-ヘキサジオール/12-ヒドロキシステアリンアルコール/ネオペンテルグリコール/トリメチロールプロパン/アジピン酸=9.3/42.7/8.2/6.6/33.3の配合割合で得られた酸価4.8、水酸基価196、数平均分子量(計算値)658を有する1分子中の平均水酸基数が2.3のポリエステルポリオール1000gを、ヘキサメチレンジイソシアネート3000g($NCO/OH=1.02$)とウレタン化反応せしめ、得られた反応混合物の1003gについて薄膜蒸留を行い、蒸留残渣としてポリイソシアネート396.6g(転化率39.7%)を得た。

の配合割合で得られた酸価4.6、水酸基価193、数平均分子量(計算値)669を有する1分子中の平均水酸基数が2.3のポリエステルポリオール1000gを、ヘキサメチレンジイソシアネート3000g($NCO/OH=1.08$)とウレタン化反応せしめ、得られた反応混合物の1001gについて薄膜蒸留を行い、蒸留残渣としてポリイソシアネート387.8g(転化率38.9%)を得た。

蒸留残渣として得られたポリイソシアネートをキシレンとセロソルブアセテートの混合溶剤で希釈することにより、色数1以下、粘度K~L、不揮発分74.6%、有効イソシアネート含有率6.0%、未反応遊離ヘキサメチレンジイソシアネート含有率0.3%のポリイソシアネート溶液[ポリイソシアネート(4)]を得た。

ポリイソシアネート(4)をアクリルポリオール(アクリディックA-801P)と当量配合して調製した白エナメル(PWC40%)から80℃、30分間の強制乾燥で得られた硬化塗膜は、極めて

て柔軟性に富み、1週間後に塗膜を剝離して得た硬化フィルムの -10°C における伸び率は100%であつた(引張り強度 230 kg/cm^2 、弾性率 $1.1 \times 10^8\text{ kg/cm}^2$)。

参考例

トリメチロールプロパンとヘキサメチレンジイソシアネートから得られるアダクト型のポリイソシアネート〔大日本インキ化学製、バーノックDN-950；不揮発分 $75 \pm 1\%$ 、有効イソシアネート含有率 $125 \pm 0.5\%$ 、粘度 ≈ 0 、遊離ヘキサメチレンジイソシアネート含有率 0.5% 以下、溶媒酢酸エチル〕を、アクリルポリオール(アクリデックA-801P)と当量配合して白エナメル(PWC40%)を調製した。この白エナメルから 80°C 、30分間の強制乾燥で得られた硬化塗膜を1週間後に剝離し、得られた硬化フィルムについて、 -10°C における伸び率を測定したところ、1.5%の値を示した(引張り強度 144 kg/cm^2 、弾性率 $9 \times 10^8\text{ kg/cm}^2$)。

平成 1.11.21 発行
手 続 補 正 書

平成 1 年 8 月 4 日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

昭和 61 年特許願第 76707 号(特開昭
62-235313 号, 昭和 62 年 10 月 15 日
発行 公開特許公報 62-2354 号掲載)につ
いては特許法第 17 条の 2 の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 3 (3)

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
C08G 18/42	NDW	7602-4J
C09D 3/72	PHQ	7038-4J

1. 事件の表示

昭和 61 年特許願第 76707 号

2. 発明の名称

ポリイソシアネートの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (288) 大日本インキ化学工業株式会社

4. 代 理 人 〒107

住所 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 15 号

日本自転車会館

氏名(6078)弁理士 小田島 平 吉

住所 全 上

氏名(6314)弁理士 藤 浦 秀 夫

電話 585-2256



5. 補正命令の日付 なし

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

別紙の通り

特許庁

明細書第 9 頁第 19 行の「飽和炭化水素の反応」

を、

「飽和炭化水素ジイソシアネートとの反応」

と訂正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.